

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-285299

(43)Date of publication of application : 07.10.2003

(51)Int.Cl. B82B 1/00
 C01B 31/02
 C08G 85/00
 H01L 31/04
 H01S 5/30
 // H01L 33/00

(21)Application number : 2002-088398

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 27.03.2002

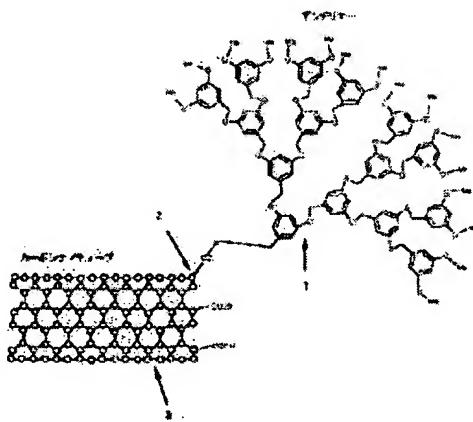
(72)Inventor : MATSUMURA HIROSHI
 ROST CONSTANCE
 ENOMOTO TADASHI
 UGAJIN RYUICHI

(54) FUNCTIONAL MATERIAL OR FUNCTIONAL ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a functional material or a functional element and a method of manufacturing the same, which are capable of realizing efficient removal of optical energy as an electron or a positive hole (or the phenomenon of reverse thereof) while making the most of the characteristics of a branching structure having a photoelectric transfer capability like a dendrimer.

SOLUTION: The branching structural part 1 like a dendrimer molecule having a photoelectric transfer capability is connected with a thin line structural part 3 possessing electrical conductivity like a carbon nanotube, thereby causing the optical antenna effect of molecules of the branching structural part 1 to be applied to a photo-electron transfer, enabling efficient absorption of optical energy, transmission thereof in the branching structure, and effective electrical removal of energy from the thin line structure 3 (or in reverse thereof, electrical energy by way of electrons and positive holes poured from the thin line structure 3 can be transferred to optical energy in the branching structural part 1). It follows then that a higher order structure constituted of the branching structural part 1 with photoelectric transfer capability and the thin line structural part 3 with electrical conductivity being coupled realizes a functional element such as an optoelectronics element.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-285299

(P2003-285299A)

(43)公開日 平成15年10月7日 (2003.10.7)

(51)Int.Cl.⁷

B 8 2 B 1/00
C 0 1 B 31/02
C 0 8 G 85/00
H 0 1 L 31/04
H 0 1 S 5/30

識別記号

1 0 1

F I

B 8 2 B 1/00
C 0 1 B 31/02
C 0 8 G 85/00
H 0 1 S 5/30
H 0 1 L 33/00

テマコード(参考)

4 G 1 4 6
4 J 0 3 1
5 F 0 4 1
5 F 0 5 1
5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-88398(P2002-88398)

(22)出願日

平成14年3月27日 (2002.3.27)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 松村 啓

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72)発明者 コンスタンス・ロスト

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74)代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

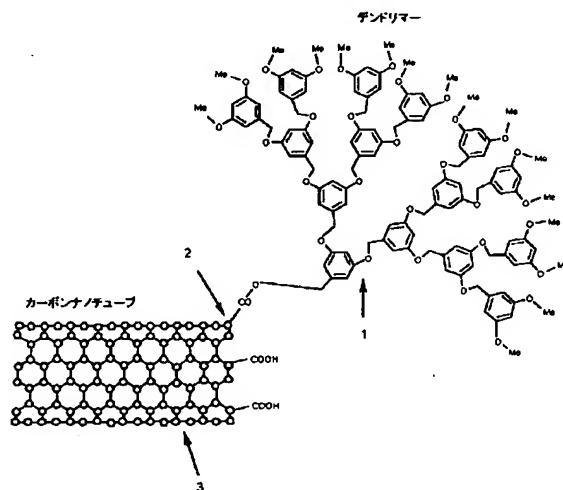
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 機能材料又は機能素子、及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 デンドリマーの如き光電変換性のある分岐構造の特長を生かしながら光エネルギーを電子又は正孔として効果的に取り出すこと(或いはその逆の現象)が実現可能な機能材料又は機能素子、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 デンドリマー分子の如き光電変換性のある分岐構造部1をカーボンナノチューブの如き導電性のある細線構造部3に連結することにより、分岐構造部1の分子の光アンテナ効果を光-電子変換に応用し、光エネルギーを効率良く吸収し、これを分岐構造中で伝達し、細線構造部3から電気的にエネルギーを効果的に取り出すことができる(或いはその逆に、細線構造部3から注入される電子及び正孔による電気的エネルギーを分岐構造部1にて光エネルギーに変換することもできる)。従って、光電変換性の分岐構造部1と導電性の細線構造部3とを連結させてなる高次構造により、光エレクトロニクス素子などの機能素子を実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性のある細線構造部と、この細線構造部に連結された光電変換性のある分岐構造部とからなる機能材料又は機能素子。

【請求項2】 前記細線構造部が少なくとも一次元の構造をなし、この細線構造部の基点に、分岐を伴なう成長で形成された前記分岐構造部が連結されている、請求項1に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項3】 前記細線構造部及び前記分岐構造部のうち少なくとも前記細線構造部が電気伝導性を有し、かつ前記分岐構造部が光吸収性又は発光性を有する、請求項1に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項4】 前記細線構造部に前記分岐構造部が複数個連結されている、請求項1に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項5】 前記分岐構造部がフラクタル性を有し、前記細線構造部の基点から分岐を伴なう成長により形成されている、請求項2に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項6】 前記分岐構造部が階層的樹状分岐により形成されている、請求項1に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項7】 前記細線構造部が炭素骨格を有する、請求項1に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項8】 前記炭素骨格がカーボンナノチューブの炭素骨格である、請求項7に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項9】 前記炭素骨格を有する前記細線構造部に対して、前記分岐構造部が、前記細線構造部のダンギリングボンドを基点として連結されている、請求項7に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項10】 前記連結が、化学結合によってなされている、請求項9に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項11】 前記分岐構造部が有機分子の段階的成長によって形成されており、π電子共役による電気伝導性を示す、請求項6に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項12】 前記分岐構造部において吸収された光のエネルギーが前記細線構造部を介して電気エネルギーとして取り出される光電変換素子として構成される、請求項3に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項13】 前記光電変換素子としての太陽電池素子の複数個が集積化又は並置されている、請求項12に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項14】 前記細線構造部において電子又はホールによって前記電気エネルギーが取り出され、前記分岐構造部に残る正孔又は電子が電極を介して取り出される、請求項13に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項15】 前記細線構造部の複数個が前記分岐構造部の側で対向しており、これらの細線構造部のそれぞれから前記電子又はホールが取り出される、請求項14

に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項16】 複数個の前記細線構造部のノエルミ準位に不整合を生じさせ、それらの界面に内部電場を生じさせる、請求項15に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項17】 前記各細線構造部がカーボンナノチューブからなり、これらに互いに異なる金属原子がドープされている、請求項16に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項18】 前記分岐構造部において特定波長又は波長域の光が検出される光検出器として構成される、請求項3に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項19】 前記導電性が電子によって生じる前記細線構造部と、前記導電性が正孔によって生じる前記細線構造部とが、前記分岐構造部の側で対向した状態で、電気的に制御されるダイオード構造に構成される、請求項1に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項20】 前記ダイオード構造に電子及び正孔を注入することによって、前記分岐構造部において発光させる発光素子として構成される、請求項19に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項21】 前記発光素子がキャビティ内に形成され、発光波長が選択されるレーザーとして構成される、請求項20に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項22】 前記細線構造部及び前記分岐構造部においてイオン又は分子が輸送される、請求項1に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項23】 前記分岐構造部において外部との間でイオン交換又は分子交換が行われる、請求項22に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項24】 前記分岐構造部の各分岐における伝導が一次元方向に行われ、その伝導方向に直交する方向への拡散や緩和が抑制される構造となっている、請求項22に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項25】 前記細線構造部の複数個が前記分岐構造部の側で対向した状態で、前記複数の細線構造部間で前記イオン交換又は分子交換が行われるフィルター素子として構成される、請求項22に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項26】 前記フィルター素子が複数配置される、請求項25に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項27】 前記細線構造部の複数個が、前記分岐構造部を連結したワイドギャップ半導体部により接続されており、このワイドギャップ半導体部を介して前記複数の細線構造部がp型又はn型半導体構造部として接続されることにより、光励起された前記分岐構造部の表面から核に移動した電子-正孔対を分離可能なp-i-n構造に構成される、請求項3に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項28】 前記複数の細線構造部がそれぞれ電極に接続されている、請求項27に記載した機能材料又は

機能素子。

【請求項29】複数個が集積化されている、請求項28に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項30】溶媒中に存在していて、光励起された前記分岐構造部の表面から核に移動した電子一正孔対のうち、一方は前記細線構造部へ移動し、他方は溶媒中に放出されるように構成される、請求項3に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項31】前記細線構造部の端部及び前記溶媒中にそれぞれ電極が存在する、請求項30に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項32】複数個が集積化されている、請求項31に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項33】前記細線構造部の複数個が前記分岐構造部の側で対向しており、前記基点を境として一方の細線構造部が電子親和性、他方の細線構造部が正孔親和性であり、光励起された前記分岐構造部の表面から核に移動した電子一正孔対のうち、一方は電子親和性の細線構造部へ移動し、他方は正孔親和性の細線構造部へ移動するように構成される、請求項3に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項34】複数の前記細線構造部の各端部が電極に接続されている、請求項33に記載した機能材料又は機能素子。

【請求項35】請求項1～34のいずれか1項に記載した機能材料又は機能素子を製造する方法であって、前記細線構造部に対し前記分岐構造部を化学結合させる工程を含む、機能材料又は機能素子の製造方法。

【請求項36】前記細線構造部の基点において、有機合成法によって前記分岐構造部を結合させる、請求項35に記載した機能材料又は機能素子の製造方法。

【請求項37】前記細線構造部に対し前記分岐構造部の原料を拡散によって到達させ、成長させる、請求項35に記載した機能材料又は機能素子の製造方法。

【請求項38】前記分岐構造部を前記細線構造部の2箇所以上で成長させ、フラクタル性を有する分岐構造部を同時に複数個形成する、請求項37に記載した機能材料又は機能素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電変換材料又は素子等として好適な機能材料又は機能素子、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光と電子を変換する半導体技術によれば、バンドギャップより大きなエネルギーを持つ光がp-n接合内の価電子帯の電子を励起することにより、電子一正孔（ホール）対が形成され、これを電子及び正孔として取り出すことにより、光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

【0003】また、電気エネルギーを光エネルギーに変換する素子として、化合物半導体ダブルヘテロ構造を有するp-n接合において、電子及び正孔の注入により再結合を起こさせて発光を実現するLED（発光ダイオード）が実用化されている。

【0004】そして、電気信号を光信号に変換し、光ファイバーで伝送したのち、逆向きに変換をして電気信号に戻す技術が、現代の通信を支えている。

【0005】半導体の結晶を用いた光一電子変換素子に関する研究は成熟しており、その変換効率の理論限界が明らかになってきている。これは、周期的結晶の一電子問題に帰着でき、その光との相互作用から導かれたものであるが、この仮定が破綻する材料においてはこの理論限界が当てはまるものではない。生命体においては、光合成など、きわめて高い効率で光エネルギーを物質エネルギーへと変換していることが知られている。人工合成されたデンドリマー（Dendrimer）分子では、高効率の光エネルギー変換が期待されている。

【0006】他方、近年のナノテクノロジーの飛躍的発展により、高分子で構成されたワイヤ（細線）で微小回路を組むことが可能となりつつある。こうした回路において、動作源として外付けの電池の代わりに、ナノサイズの電池の組み込みが実現できるようになれば、ナノ領域においてセルフコンテンドな（自給式）電気系統を構成することが可能となり、微小な機械的作業を要求する各分野での応用が期待される。

【0007】デンドリマーは、規則的分岐からなる階層構造を持った巨大樹状高分子であり、例えばベンジルエーテルの部分が段階的に成長（重合）したものであり、光吸収性と共に、π電子共役によって電気伝導性も有している。規則的分岐構造をモデル化した例を図22に示す。ここでは、階層構造の各層（図中に、骨格をなす原子団が球状に表されている。）で2分岐しているが、他の分岐数のものも存在し得、また、層ごとに分岐を変えることも考えられる。

【0008】デンドリマーの構成は、図23に例示するように、中心部の分子A（例えばアゾベンゼン）、分岐の枝を構成する分子B（例えばベンゼン又はベンジルエーテル）、及び表面の官能基分子C（例えばメトキシ基）からなり（D.-L. Jiang and T. Aida, "Nature", 388 (1997) 454-456, S. Hecht and J. M. J. Fréchet, "Angew. Chem. Int. Ed.", 40 (2001), 74）、これらの組み合わせにより、さまざまな種類のデンドリマーが実際に合成されている。

【0009】こうしたデンドリマーによれば、表面に入射した光を捕集する光捕集機能（光アンテナ効果）により、捕集された複数個の光子のエネルギーが分岐中をコア部Aの側へ伝達され、この伝達量に相当する反応、例えばアゾベンゼン部分の異性化反応が生じる。入射光の光エネルギーが、コア部Aでの構造変化に変換されるこ

となるが、これはデンドリマーの高次非線形光学効果に基づくものである。

【0010】他方、ナノサイズの電子系を利用した材料の制御にあたっては、電子間相互作用、電子のトランスマスター積分、及び系の次元性の3つのパラメーターが重要であることが分っている。即ち、これらのパラメーターを順にU、T、zと書けば、 $\Delta = U - T z$ の値が、系の金属-絶縁体転移(Mott-Hubbard転移)を支配することが知られている。

【0011】このような例として、量子ドット結合体における多体効果がある(R. Ugajin, "Phys. Rev.", B 53 (1996) 10141)。そこでは、電界効果によって量子ドット内の実効的なUの値を制御することができるので、電界効果素子としての応用が提唱されている。別の例としては、フラクタル結合体における物性がある。ここでは、フラクタル構造の成長パラメーターを制御することによって、実効的なzの値を調整し、系の物性を制御することが可能である(R. Ugajin, S. Hirata, Y. Kuroki, "Physica A", 278 (2000) 312)。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、デンドリマーは、表面で複数の光子を吸収し、その励起エネルギーを中心部に伝達して、中心部で高エネルギーを凝集することが知られている。しかし、このような効果は、入射光より短波長の光の照射又は複数の入射光子のエネルギーを必要とする、中心部の分子の構造異性化にとどまり、最終的に光エネルギーを電子又は正孔として取り出す方法は未だ提案されていない。これは、デンドリマーの閉殻構造が、中心部からの電子又は正孔の抽出を困難にしているためである。

【0013】本発明の目的は、デンドリマーの如き光電変換性のある分岐構造の特長を生かしながら光エネルギーを電子又は正孔として効果的に取り出すこと(或いはその逆の現象)が実現可能な機能材料又は機能素子、及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、導電性のある細線構造部(例えばカーボンナノチューブ)と、この細線構造部に連結された光電変換性のある分岐構造部(例えばデンドリマー)とからなる機能材料又は機能素子に係るものである。

【0015】本発明によれば、高次非線形光学効果を示すデンドリマー分子の如き光電変換性のある分岐構造部をカーボンナノチューブの如き導電性のある細線構造部に連結しているので、分岐構造部の分子の光アンテナ効果を光-電子変換に応用し、光エネルギーを効率良く吸収し、これを分岐構造中で伝達し、細線構造部から電気的にエネルギーを効果的に取り出すことができる(或いはその逆に、細線構造部から注入される電子及び正孔による電気的エネルギーを分岐構造部にて光エネルギーに

変換することもできる)。従って、本発明は、光電変換性の分岐構造部と導電性の細線構造部とを連結させてなる高次構造により、光エレクトロニクス素子やイオン交換素などの機能素子をはじめて実現したものである。

【0016】本発明者は、デンドリマーの中心部に、通常の金属細線を外部から結合させることは困難であるが、炭素骨格からなるカーボンナノチューブ(又は一次元導電性ポリマー)の端部を基点として、ここにデンドリマーの樹状分岐構造を結合させることができあり、10このようにして得られる分岐構造部-細線構造部の結合に基づいて各種の素子を作成できることを見い出し、本発明に到達したのである。そして、カーボンナノチューブの如きナノサイズの材料において、分岐構造部の成長を制御することにより、系の実効的な電子間相互作用を調整することができ、それに応じて様々な機能を実現することが可能となる。

【0017】本発明の機能材料又は機能素子を再現性良く高収率に得るには、前記細線構造部に対し前記分岐構造部を化学結合させる工程を含む方法によって製造することが望ましい。特に、細線構造部の端部を基点として、有機合成法によって分岐構造部を結合又は成長させるのがよい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の機能材料又は機能素子においては、前記細線構造部が少なくとも一次元の構造をなし、この細線構造部の基点に、分岐を伴なう成長で形成された前記分岐構造部が連結されているのがよい。

【0019】そして、前記細線構造部及び前記分岐構造部のうち少なくとも前記細線構造部が電気伝導性を有し、かつ前記分岐構造部が光吸収性又は発光性を有することが望ましい。

【0020】高機能化のためには、前記細線構造部に前記分岐構造部が複数個連結されていること、前記分岐構造部がフラクタル性を有し、前記細線構造部の基点から分岐を伴なう成長により形成されていることが望ましい。

【0021】また、材質的には、前記分岐構造部がデンドリマーの如き階層的樹状分岐により形成されていること、前記細線構造部が炭素骨格、特にカーボンナノチューブの炭素骨格を有することがよい。

【0022】この場合、炭素骨格を有する前記細線構造部に対して、前記分岐構造部が、前記細線構造部のダンギングボンドを基点として化学結合により連結されているのがよく、また前記分岐構造部が有機分子の段階的成長によって形成されており、π電子共役による電気伝導性を示すことが望ましい。

【0023】本発明の機能材料又は機能素子は、前記分岐構造部において吸収された光のエネルギーが前記細線構造部を介して電気エネルギーとして取り出される光電変換素子、特に太陽電池素子として構成されてよい。

【0024】この場合、十分な出力を生じるには、前記太陽電池素子の複数個が集積化又は並置されているのがよい。また、前記細線構造部において電子又はホールによって前記電気エネルギーが取り出され、前記分岐構造部に残る正孔又は電子が電極を介して取り出される場合、前記細線構造部の複数個が前記分岐構造部の側で対向しており、これらの細線構造部のそれこれから前記電子又はホールが取り出されると、効率的な動作を行える。このためには、複数個の前記細線構造部のフェルミ準位に不整合を生じさせ、それらの界面に内部電場を生じさせるが、これは、前記各細線構造部がカーボンナノチューブからなり、これらに互いに異なる金属原子がドープされることによって実現可能である。

【0025】本発明の機能材料又は機能素子はまた、前記分岐構造部において特定波長又は波長域の光が検出される光検出器として構成可能である。

【0026】また、前記導電性が電子によって生じる前記細線構造部と、前記導電性が正孔によって生じる前記細線構造部とが、前記分岐構造部の側で対向した状態で、電気的に制御されるダイオード構造に構成されてよい。

【0027】この場合、前記ダイオード構造に電子及び正孔を注入することによって、前記分岐構造部において発光させる発光素子として構成可能であり、例えば前記発光素子がキャビティ内に形成され、発光波長が選択されるレーザーとして構成されてよい。

【0028】本発明の機能材料又は機能素子はまた、前記細線構造部及び前記分岐構造部においてイオン又は分子が輸送されるイオン輸送又は分子輸送機能を有するよう構成できる。

【0029】この場合、前記分岐構造部において外部との間でイオン交換又は分子交換が行われ、また前記分岐構造部の各分岐における伝導が一次元方向に行われ、その伝導方向に直交する方向への拡散や緩和が抑制される構造となっており、また前記細線構造部の複数個が前記分岐構造部の側で対向した状態で、前記複数の細線構造部間で前記イオン交換又は分子交換が行われるフィルター素子として構成されてよい。このフィルター素子は複数配置されるのがよい。

【0030】本発明の機能材料又は機能素子は、前記細線構造部の複数個が、前記分岐構造部を連結したワイドギャップ半導体部により接続されており、このワイドギャップ半導体部を介して前記複数の細線構造部がp型又はn型半導体構造部として接続されることにより、光励起された前記分岐構造部の表面から核に移動した電子一正孔対を分離可能なp-i-n構造に構成されてよい。

【0031】この場合、前記複数の細線構造部がそれれ電極に接続されていて、この複数個が集積化されているのがよい。

【0032】また、本発明の機能材料又は機能素子は、

溶媒中に存在していて、光励起された前記分岐構造部の表面から核に移動した電子一正孔対のうち、一方は前記細線構造部へ移動し、他方は溶媒中に放出されるように構成してもよい。

【0033】この場合、前記細線構造部の端部及び前記溶媒中にそれぞれ電極が存在していて、この複数個が集積化されているのがよい。

【0034】また、前記細線構造部の複数個が前記分岐構造部の側で対向しており、前記基点を境として一方の細線構造部が電子親和性、他方の細線構造部が正孔親和性であり、光励起された前記分岐構造部の表面から核に移動した電子一正孔対のうち、一方は電子親和性の細線構造部へ移動し、他方は正孔親和性の細線構造部へ移動するように構成されてもよく、また例えば複数の前記細線構造部の各端部が電極に接続されていてよい。

【0035】本発明の機能材料又は機能素子の製造方法においては、前記細線構造部の基点において、有機合成法によって前記分岐構造部を結合させるのがよい。或いは、前記細線構造部に対して前記分岐構造部の原料を拡散によって到達させ、成長させることができ、例えば、前記分岐構造部を前記細線構造部の2箇所以上で成長させることにより、フラクタル性を有する分岐構造部を同時に複数個形成するのがよい。

【0036】本発明の目的を実現する上で、前記細線構造部の平均的な長さは50～300nm、平均的な径は1～10nmであることが望ましい。また、単数又は複数の機能素子が一定の方向に整列しながら集積化され或いは凝集状態をなしてよいが、これ以外に、透光性の媒体中に一定の方向に整列しながら分散されていてよいが、前者及び後者ともに機能素子の分布密度は10～30容量%（素子本数で100億～300億本/m²）であるのがよい。

【0037】いずれの場合も、機能素子を一定の形状又は状態に保持しておくことが必要であるが、例えば図10の如き集積又は凝集状態となるように、機能素子を整列させて整列方向に一定の荷重をかけ、或いは透光性フィルムで両側から挟着したり、バインダでフィルム状に成形して埋設することもできる。

【0038】以下、本発明の好ましい実施の形態を図面参照下に説明する。

【0039】<各種機能素子の構造とその機能>本発明に基づく機能素子の構造とその機能について、各素子毎に説明する。

【0040】ナノ太陽電池

本発明の機能材料又は機能素子は、例えば図1に示すように、分岐構造-量子細線結合による機能素子要素からなり、カーボンナノチューブからなる導電性の一次元細線構造部3の基点2を介して、分岐を伴う成長がなされることにより形成されるデンドリマーからなる分岐構造部1が、一次元細線構造部3と化学結合により連結され

50

ていることを特徴とする構造を利用したものである。

【0041】細線構造部3のカーボンナノチューブに対して分岐構造部1のデンドリマーを結合させる方法は、後で詳しく説明するが、ここでは概略的に説明する。例えば図2及び図5に示すように、カーボンナノチューブの一端を酸処理により開裂させて生じたダンギングボンドに導入されたカルボキシル基を基点とし、これにデンドリマーモノマーの中心部の水酸基を反応させて生じたエスチル結合により、両者を化学結合することができる。或いは、図6に示すように、デンドリマーモノマーにチオフェン化合物をエスチル結合させ、このチオフェン部分を線状に重合化し、これをカーボンナノチューブの基点に化学結合させることもできる。なお、図3及び図4は、図2に示した結合が複数の基点で生じ、デンドリマーが複数個結合した状態を示す。また、図7には、カーボンナノチューブと反応する、末端OH基を有するデンドリマーの合成方法が示されている。

【0042】図示した機能素子、例えば光電変換素子としての太陽電池について説明する。まず、半導体を用いた従来の太陽電池の発電原理について一般的な説明を行うと、太陽光のエネルギースペクトルは、赤外線(～0.3 eV)から紫外線(～4 eV)である。これは、シリコンやガリウム砒素などの半導体において、伝導帯-価電子帯間のキャリア励起、または不純物準位-伝導帯間もしくは価電子帯-不純物準位間のキャリア励起に相当する大きさのエネルギーである。従って、半導体に太陽光を照射することにより、電気伝導に寄与するキャリア濃度を増加させ、導電率を高くすることが可能である。これを光伝導現象と呼ぶ。

【0043】光伝導現象が起きた半導体に、何らかの原因で内部電場が存在すれば、生成された過剰なキャリアの対(電子-正孔)の分布が平衡からずれ、起電力が生ずる。これを光起電力効果と呼ぶ。半導体の外部に負荷抵抗を接続することにより、電流が流れ、電気的エネルギーを取り出すことができる。太陽電池とは、光起電力効果を利用して、太陽光のエネルギーを電気的エネルギーに変換する素子である。

【0044】実際の太陽電池では、2種類の半導体又は半導体-金属を接触させることにより、それらの界面に生ずる内部電場を利用している。前者の例は、半導体ヘテロ界面やp-n接合において、両側の半導体のフェルミ準位の違いにより生ずる電場である。後者の例は、半導体-金属界面に形成されるショットキーバリアである。

【0045】規則的分岐構造を持つ樹状高分子であるデンドリマーは、上述したように、その表面で複数の光子を捕獲し、それらのエネルギーを分岐構造中で中心部へと伝達することによって、光子1個では実現できない高エネルギー反応を起こすことが報告されている。デンドリマーの表面は分子が密集しているため、適当な官能基

を用いて合成すれば、高い収率を持った受光素子として利用できる。しかしながら、現在報告されている反応例は、光-光変換、又は中心分子の光異性化反応であり、光-電子変換素子の応用は未だ行われていない。これは、デンドリマーの中心部から電子を取り出すことが困難であるためである。

【0046】また一方で、カーボンナノチューブ(M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris Eds., "Carbon Nanotubes-Synthesis, Structure, Properties, and Applications", Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2001)は、高い電子伝導性を有する。これは、カーボンナノチューブの電気伝導に授るπ電子が、通常の量子細線中の自由電子とは異なる特異な運動を行う(フェルミ面から立ち上がる線形のエネルギー分散を有する。)ために、不純物散乱による後方散乱を受けないことに起因する。従って、カーボンナノチューブは、理想的な一次元導体として応用可能である。

【0047】本実施の形態では、本発明に基づいて、デンドリマーとカーボンナノチューブとを基点で結合させた構造を用いることにより、高収率の集光、光-電子変換、及び高効率の電子伝達を同時に実現するものである。この構造を、図8に示すように、分岐面を介して2種類対向させることにより、p-n接合系を構成し、これを図10の如くに配列し、一定の形状に固め、両端に電極を設けて配線することにより、太陽電池素子を作製できる。このような構造は、後述する他の例の素子でも同様であつてよい。

【0048】この場合、接合面の内部電場は、各カーボンナノチューブ3に異なる種類の金属をドープすることにより、両側のフェルミ準位に差を作ることにより実現する。図9は、対応するエネルギー-bandの概念図である。ここで、eは電子、hは正孔を表し、左側がp型(正孔親和性)、右側がn型(電子親和性)の特性を示し、それらの界面で、バンドギャップに相当するエネルギーを持つ光が照射されることにより、これをデンドリマーからなる分岐構造部1が吸収して電子-正孔対が発生し、内部電場によってそれぞれn領域のカーボンナノチューブ、p領域のカーボンナノチューブへと加速され、ナノチューブの端部に接続した負荷抵抗により起電力が生じる。

【0049】上記のようにナノチューブをp型化又はn型化するためにドープする金属としては、p型の場合はI₂やB₂R₂等、n型の場合はKやRb等をドープすることができる(A. M. Rao, P. C. Eklund, Shunji Bandow, A. Thess and R. E. Smalley, "Nature" 388 (1997) 257-259)。

【0050】また、上記したp-n接合を有する素子を多数個、図10に示すように平行に並べて配置し、両端に電極4、5を接続すれば、素子の集積化により電池として十分な出力を得ることができる。

【0051】なお、図11に示すように、一对のカーボンナノチューブ3間に*i*型のワイドギャップ半導体部6（例えばアモルファシリコン）を接続し、ここに分岐構造部1のデンドリマーを結合させると、デンドリマーの光励起表面から中心部に移動した電子ー正孔対を*p*型カーボンナノチューブと*n*型カーボンナノチューブとに分離することが可能となる。この場合も、図10と同様に集積化してもよい。

【0052】また、図12に示すように、一次元の細線構造部3に対し複数の分岐構造部1を連結したり、図13に示すように、細線構造部3を2次元に連結し、それぞれに分岐構造部1を連結することもできる。このような素子構造にすれば、光吸収を一層効率良く行うことができ、太陽電池の性能の向上を図れる（これは、後述の発光素子の場合も同様である）。

【0053】本実施の形態において、使用するカーボンナノチューブの平均長さは50～300nm、平均径は1～10nm、分布密度は10～30容量%（100億～300億本/mm²）とする。これは、後述する他の例の素子でも同様であってよい。

【0054】ナノLED

LED（発光ダイオード）は、半導体の*p*-*n*接合に順方向電流を流すことにより、電気的エネルギーを光エネルギーに変換する素子である。順方向バイアスにより、*p*領域には電子が、*n*領域には正孔が注入されるが、これら的一部が各領域に多数存在するキャリア（*p*領域では正孔、*n*領域では電子）と再結合することによって、光が生じる。

【0055】本実施の形態では、本発明に基づいて、上記のようにして分岐構造ー細線構造結合から構成される*p*-*n*接合を用い、図14に示すように、ナノサイズのLEDを実現するものである。図15は対応するエネルギー・バンドの概念図である。

【0056】ナノレーザー

本実施の形態では、本発明に基づいて、各々の分岐構造面を対向させることにより、互いに接触させた2つの分岐構造ー細線構造結合がダイオードを形成するので、これを図16に示すように、適当なキャビティ7を用いることによってキャリア及び光を閉じ込め、レーザー発振素子として応用することができる。発光原理は上記LEDに同じであるが、波長の半分の長さのキャビティ7を用いることにより、発振波長を制御し、高効率に発光させることができる。

【0057】ナノ光検知器

上記の太陽電池素子を用いることにより、ナノサイズの光検知器を実現できる。即ち、集光面である分岐構造部1を利用して光信号（特定波長又は波長域の光）の増幅機能を実現し、これによって微弱な光信号を電気信号として細線構造部3を介して検出可能なデバイスを構成できる。この動作原理は太陽電池と同じである。

【0058】ナノイオン交換素子

以上に述べた例は、分岐構造部の高収率光受容素子としての性質を利用したものであるが、ここでは、図17に示すように、カーボンナノチューブ3を分岐させて連結した細線構造部を合成し、所定の基点にて分岐構造部1を結合させると共に、これらの各構造部を通して所定のイオンが輸送される。

【0059】こうした分岐構造は、（1）単純な一次元構造に比べ、外界と接する表面積を大きくすることができる。（2）一本一本の分岐を構成する分子は一次元伝導体であり、横方向への伝導の緩和が起きない、という有利な性質を有する。これは、分岐構造部のデンドリマーを構成するベンジルエーテルのベンゼン核がrigid（剛性）であり、隣接する分岐間が構造保持されるからであると考えられる（このことはデンドリマーを用いる他の例でも同様である）。例えば、生体内部において、プロトンやナトリウム、カリウムイオンなど、イオン交換を行っている部位は数多く存在するが、本実施の形態による構造は、途中に分岐構造を持っているため、それぞれの部位1において官能基がイオン交換作用を行え、その有効表面積を増大させることができる。

【0060】但し、このような分岐構造のチューブは合成可能であるが、その用途は上記したイオンにとどまらず、より汎用性を持ち、かつより高機能を有するイオン交換素子、又はイオン交換によるイオンのフィルタリングが可能なフィルター素子を実現するものである。また、図8等に示した如く一对の素子を対向配置したり、図10の如く素子を並置することにより、より十分な量のイオン交換を行うことができる（これは、他の例でも同様である）。

【0061】ナノ分子交換素子

上記のイオン交換素子と同様、分子交換素子の実現が可能である。これは、生体において、肺を通る血管が毛細管へと分岐し、大きな表面積で外界と接することにより酸素一二酸化炭素の交換を行う機構に類似しているが、本実施の形態では、上記した如く、途中に分岐構造を持ったチューブを合成することにより、酸素や二酸化炭素にとどまらず、より汎用性を持ち、かつより高機能を有する分子交換素子を実現するものである。

【0062】湿式機能素子

図18は、湿式機能素子、例えば湿式ナノ太陽電池の例を示すものである。この例では、上記した機能素子を電解質溶液（例えばポリエチレングリコール溶液にヨウ化リチウム（0.5M）、金属ヨウ素（0.05M）の酸化還元対を加えたもの）8中に浸漬し、光励起された分岐構造部1の表面から核（中心部）に移動した電子ー正孔対のうち、一方は一次元細線構造部3へ移動して電極9に集め、他方は電解質溶液8中へ放出して電極10に集め、外部の負荷抵抗11により起電力を取り出すことができる。

【0063】<機能素子の製造方法>次に、以上に述べた機能素子の製造方法を説明する。

【0064】化学的合成法

上述した機能素子を合成するには、例えば、一次元構造のカーボンナノチューブの基点にカルボキシル基を導入し、これと水酸基を末端に有するデンドリマーとをエステル結合させることができある (P. R. L. Malfant, and J. M. J. Fréchet, "Macromolecules", 33 (2000) 3634参照)。

【0065】或いは、図2～図5に示したように、カーボンナノチューブを開裂させ、その開裂端(ダンギングボンド)にカルボキシル基などを化学修飾して導入し、これをデンドリマーの水酸基と反応させてエ斯特ル結合させることができる。これについては、J. Liu et al, "Science", 280 (1998) 1253-1255やJ. Chen et al, "Science", 354 (1998) 95に示されているように、カーボンナノチューブを例えれば濃硫酸及び濃硝酸により70°Cで処理して、その端部又は所定箇所を開裂し、この開裂端にカルボキシル基を導入することができる。

【0066】この開裂による官能基の導入については更に、S. S. Wong et al, "Nature", 394 (1998) 52-55やS. S. Wong et al, "J. Am. Chem. Soc.", 120 (1998) 8557-8558に示されるように、酸素雰囲気中で、カーボンナノチューブの両端に電圧をかけて切断し、開放端を適当な有機溶媒中に置くことにより切断面を官能基で終端することができる。

【0067】末端カルボキシル基を有するこのカーボンナノチューブと反応させる、末端OH基を有するデンドリマーを合成するには、例えば図7に示したように、C. J. Hawker and J. M. Fréchet, "J. Am. Chem. Soc.", 112 (1990) 7638に示されるConvergent法に基づいて、分岐構造の基本単位となる化合物[G-1]-Brをフロログルシンと反応させて分岐を延ばし、更にテトラブロモメタンとの反応物をフロログルシンと反応させる工程を経る。その他、公知の方法により、このデンドリマーは合成可能であり、種々の官能基や構成成分を用いたデンドリマーの合成方法は、Li-Xin Liao et al, "Macromolecules", 35 (2002) 319, Denise M. Junge et al, "J. Am. Chem. Soc.", 121 (1999) 4912等に示されている。

【0068】また、図6に示したように、デンドリマーの水酸基に対してまずチオフェンジプロマイドのカルボキシル基を反応させてエ斯特ル結合させ、チオフェン部位をビスチオフェンとの反応で鎖状に延ばし、この鎖状部位にカーボンナノチューブの活性部位(例えは水酸基)を反応させ、エーテル結合させることもできる。これについては、Patrick Rat et al., "Macromolecules", 33 (2000) 3634-3640に示された方法を参考することができる。

【0069】上記した各公知技術を組み合わせて、一次元有機構造とデンドリマーとを結合させることができ

る。

【0070】また、カーボンナノチューブはp-ドープ、n-ドープの両方が可能であり (A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley, "Nature(London)", 388 (1997) 257)、一次元構造の部分でp-n接合を作成することも可能である。また5員環、7員環の対をもつカーボンナノチューブで、半導体-金属接合が形成されることも明らかになっている (Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, and C. Dekker, "Nature (London)", 402 (1999) 273)。

【0071】フラクタル成長を用いた作製法

本発明の機能材料又は機能素子は、図19、図20及び図21に示す如く、一次元又は二次元の細線構造部の基点から分岐を伴ないながら成長して形成される分岐構造部がフラクタル性を有することが、光電変換機能等を一層良好とする上で望ましい。

【0072】フラクタルの形成は、Dielectric breakdown model (絶縁破壊モデル)により行うことが知られており (A. Erzan, L. Pietronero, A. Vespignani, "Rev. Mod. Phys.", 67 (1995) 545、L. Niemeyer, L. Pietronero, H. J. Wiesmann, "Phys. Rev. Lett.", 52 (1984) 1033)、Y. Sawada, et al, "Phys. Rev. Lett.", 56 (1986) 1260、D. Grier et al, "Phys. Rev. Lett.", 56 (1986) 1264等にもフラクタルの形成方法が述べられている。

【0073】例えば、デンドリマー原料を含有する電解質溶液にカーボンナノチューブを一方の電極として浸漬し、この状態で両電極間に所定の電圧を加えることによって、カーボンナノチューブに対し遠方からデンドリマー原料を拡散によって到達させ、カーボンナノチューブの2箇所以上、更には3箇所以上でデンドリマーを成長させる。これによって、図19～図21に示すように、一次元又は二次元のカーボンナノチューブに対しフラクタル性を有する分岐構造部を同時に複数個形成することができる。このようなフラクタル成長を実現するには、デンドリマーの表面側で反応が分岐状に生じるように、その表面側に官能基を導入しておく。

【0074】このようなフラクタル性の分岐構造部は、多数のデンドリマーが各基点からフラクタル的に成長したものであるから、光を受容する表面積を増大させ、非線形光学応答性を向上させることができる (Stockman et al, "Phys. Rev. Lett.", 72 (1994) 2486 参照)。

【0075】上記のDielectric breakdown modelによるフラクタルの形成においては、三次元空間の正方格子S、この格子点 $(i_1, i_2, i_3) \in S$ 上にスカラー場 $\phi(i_1, i_2, i_3)$ を定義し、電位と称する。この電位はラプラス方程式：

$$50 \quad \Delta \phi(i_1, i_2, i_3) = 0 \quad (1)$$

に従うものとする。

【0076】これに基づいて定義する図形 T_n は三次元格子上の格子点の集合であり、 T_0 は、

例1： $(-(2m_q+1), 0, 0)$ 及び $(2m_q+1, 0, 0)$ (m_q は正の整数) を端点とする線分上の格子点

例2： $(-(2m_q+1), 0, 0), (2m_q+1, 0)$

$$\phi(i_1, i_2, i_3) = 0 \text{ when } (i_1, i_2, i_3) \rightarrow \infty \quad (2)$$

$$\phi(i_1, i_2, i_3) = 1 \text{ when } (i_1, i_2, i_3) \in T_n \quad (3)$$

である。この境界条件のもとでラプラス方程式(1)を解き、各格子点の電位を決定する。 T_{n+1} を構成するために、 T_n に付け加えられるべき格子点は、 T_n に含まれず、そして T_n に最近接する格子点の集合 U_n から選ばれる。 U_n に含まれる格子点の数を N_n と記す。※

$$E_m(\alpha) = |\phi(i_1, m, i_2, m, i_3, m) - 1|^{\alpha} \quad (4)$$

U_n のある点 (i_1, m, i_2, m, i_3, m) が選ばれる確率は、その電界強度 $E_m E_m(\alpha)$ に比例する。つまり、その確率は、

【数1】

$$P_n(\alpha) = \frac{E_m(\alpha)}{\sum_{j=1}^{m_n} E_j(\alpha)} \quad (5)$$

である。

【0079】以上の操作を繰り返すことにより、 T_n を構成していく。

【0080】以上に述べた本発明の実施の形態は、本発明の技術的的思想に基づいて更に変形が可能である。

【0081】例えば、上述のカーボンナノチューブの末端に導入する官能基は、カルボキシル基や硫黄化合物残基のみならず、デンドリマーと化学結合するものであれば、他の官能基であってもよい。このような官能基としては例えば、Jian Chen et al., "Science", 282 (1998) 95-98に示されているアミド基であってよく、これはカルボキシル基のアシル化後にアミンと反応させることにより形成できる。

【0082】また、上述のカーボンナノチューブは、一次元、二次元の構造、更には三次元の構造をなしてもよい。その他、機能素子を構成する分子配列や分子構造も種々に変更してよい。

【0083】また、機能素子を構成する細線構造部はカーボンナノチューブが望ましいが、これ以外にも線状又は分岐状の導電性ポリマー、例えばポリピロール、ポリパラフェニレン等も使用可能であり、分岐構造部のデンドリマーの重合度や官能基も種々変化させてよいし、デンドリマー以外の導電性で光電変換性のある他の分子を用いてもよい。

【0084】

【発明の作用効果】本発明は、上述したように、高次非線形光学効果を示すデンドリマー分子の如き光電変換性のある分岐構造部を導電性のある細線構造部に連結しているので、分岐構造部の光-電子変換作用により、光工

* $0, 0), (0, -(2m_q+1), 0)$ 及び $(0, 2m_q+1, 0)$ (m_q は正の整数) を端点とする十字上の格子点

からなり、 T_{n+1} は順次、以下に与えるルールにより、 T_n に一格子点を付け加えることにより生成される。

【0077】まず、 T_n に含まれる各点の電位を 1 とし、無限遠点での電位を 0 とする。つまり、

$$10 \times 【0078】さて、 U_n に含まれる各点 (i_1, m, i_2, m, i_3, m) ただし ($m = 1, 2, \dots, N_n$) に対し、その電界強度 (外部から印加する電界の強度) を以下に定義する。$$

- 20 $E_m(\alpha) = |\phi(i_1, m, i_2, m, i_3, m) - 1|^{\alpha}$ ネルギーを効率良く吸収し、これを分岐構造中で伝達し、細線構造部から電気的にエネルギーを効果的に取り出すことができる (或いはその逆に、細線構造部から注入される電子及び正孔による電気的エネルギーを分岐構造部にて光エネルギーに変換することもできる)。従つて、本発明は、光電変換性の分岐構造部と導電性の細線構造部とを連結させてなる高次構造により、光エレクトロニクス素子やイオン交換素子などの機能素子をはじめて実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の機能材料又は機能素子を例示する概略図である。

【図2】同、主要部 (細線構造部と分岐構造部) の化学結合状態を示す化学構造図である。

30 【図3】同、別の化学結合状態を示す化学構造図である。

【図4】同、更に別の化学結合状態を示す化学構造図である。

【図5】同、細線構造部に分岐構造部を連結させるプロセスの概略フロー図である。

【図6】同、細線構造部に分岐構造部を連結させる別のプロセスの概略フロー図である。

【図7】同、分岐構造部を形成するプロセスの概略フロー図である。

40 【図8】本発明の実施の形態によるナノ太陽電池の概略図である。

【図9】同、エネルギーバンド図である。

【図10】本発明の他の実施の形態による機能素子の配列を示す概略図である。

【図11】本発明の他の実施の形態による機能素子の概略図である。

【図12】本発明の他の実施の形態による機能素子の概略図である。

【図13】本発明の他の実施の形態による機能素子の概略図である。

【図14】本発明の他の実施の形態によるナノLEDの概略図である。

【図15】同、エネルギーバンド図である。

【図16】本発明の他の実施の形態によるナノレーザーの概略図である。

【図17】本発明の他の実施の形態によるナノイオン交換素子の概略図である。

【図18】本発明の他の実施の形態による湿式ナノ太陽電池の概略図である。

【図19】本発明の他の実施の形態による、フラクタル成長の分岐構造部を有する機能素子のフタクタル成長過程を示す概略図である。

【図20】本発明の他の実施の形態による、フラクタル

成長の分岐構造部を有する機能素子のフタクタル成長過程を示す概略図である。

【図21】本発明の更に他の実施の形態による、フラクタル成長の分岐構造部を有する機能素子のフタクタル成長過程を示す概略図である。

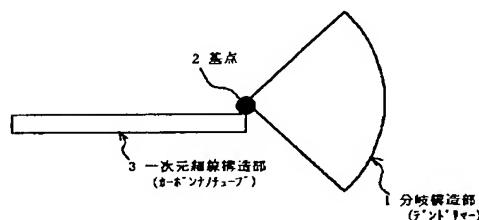
【図22】デンドリマーの概略モデル図である。

【図23】デンドリマーを例示する化学構造図である。

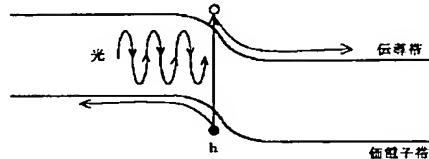
【符号の説明】

1…分岐構造部（デンドリマー）、2…基点、3…細線構造部（カーボンナノチューブ）、4、5、9、10…電極、6…ワイドギャップ半導体部、7…キャビティ一、8…電解質溶液、11…負荷抵抗

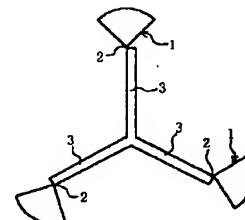
【図1】



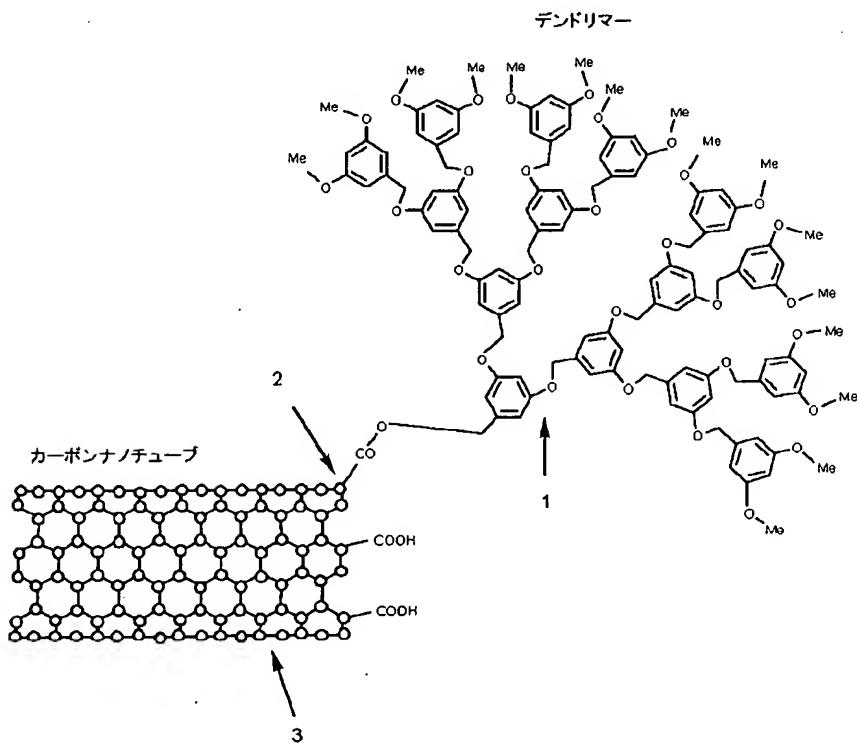
【図9】



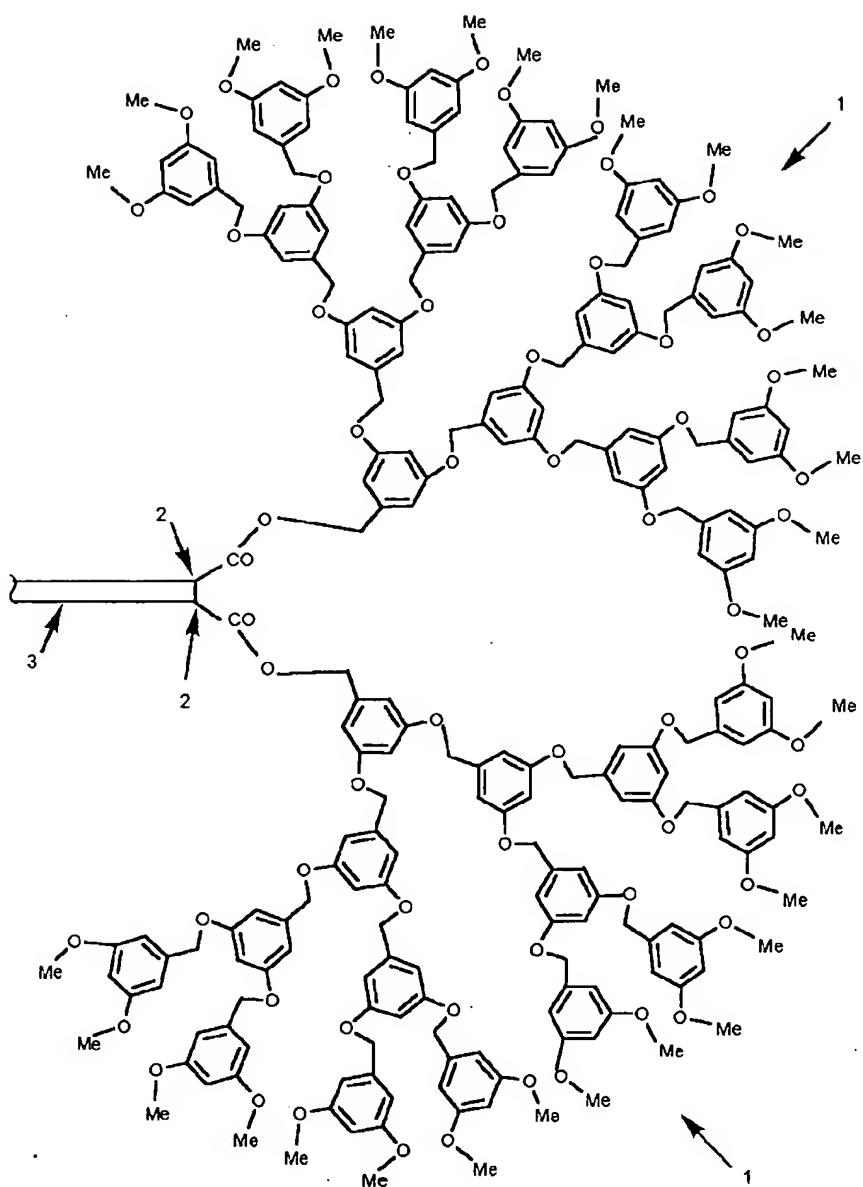
【図13】



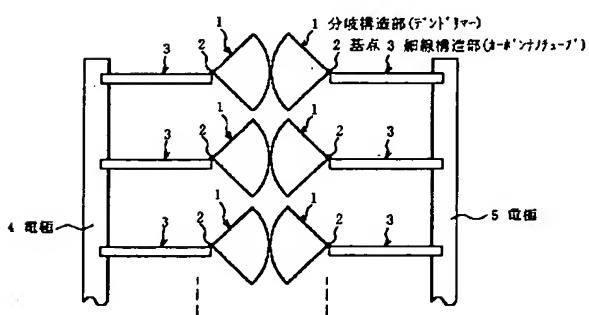
【図2】



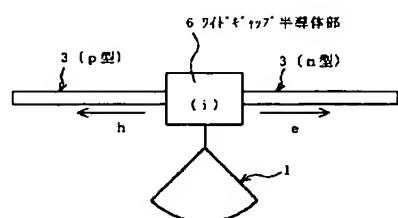
【図3】



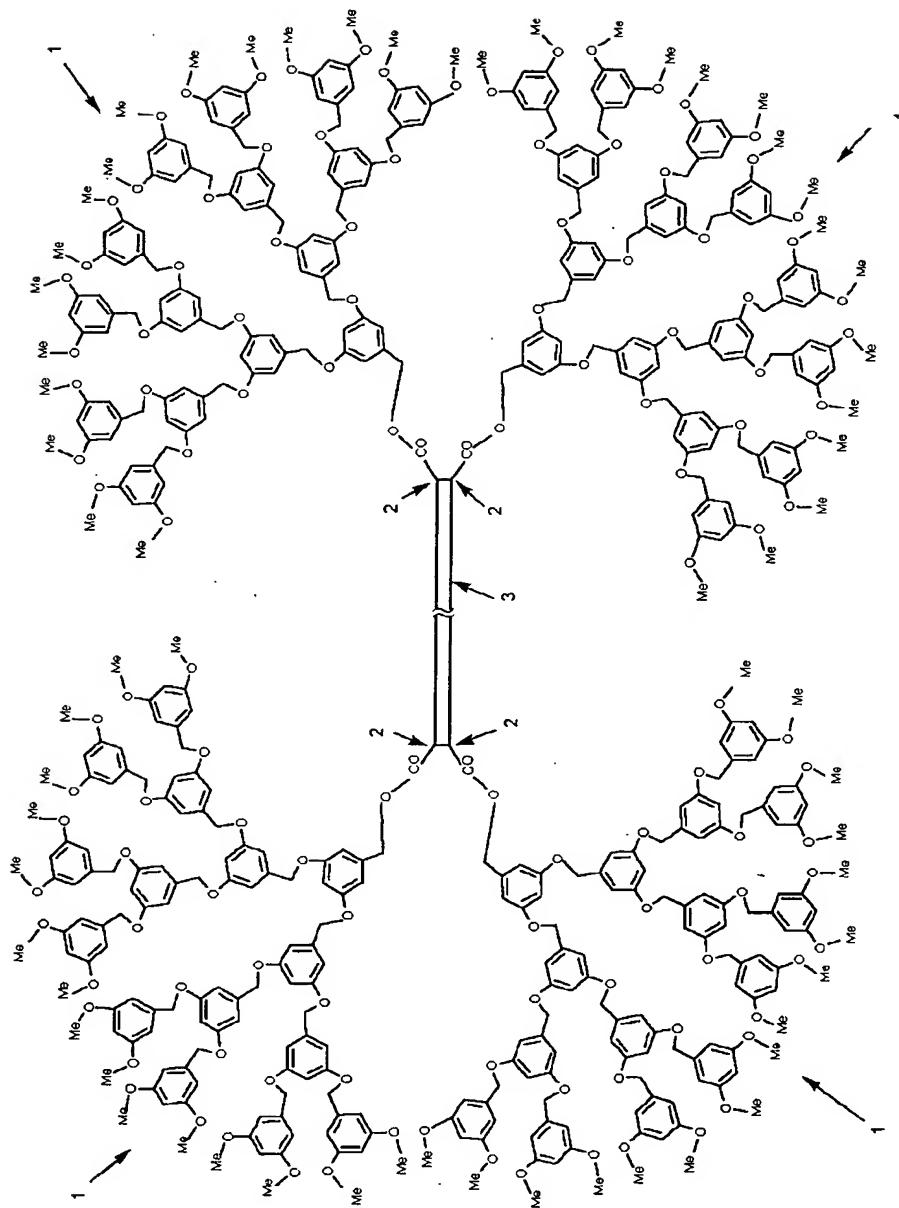
【図10】



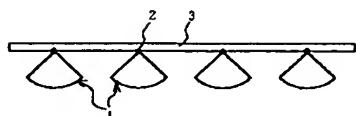
【図11】



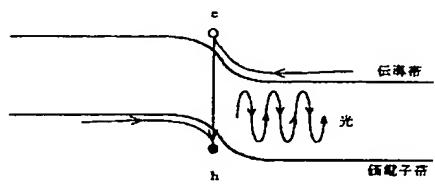
【図4】



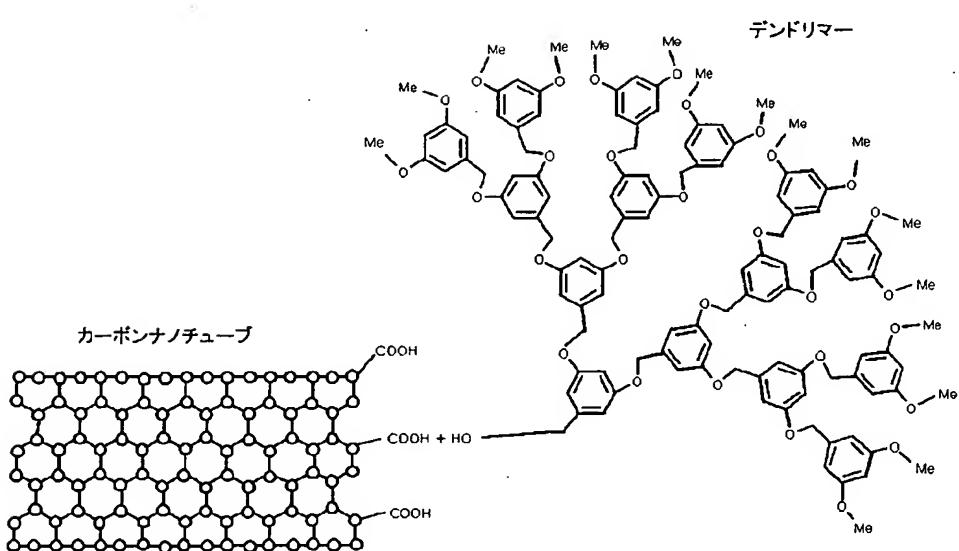
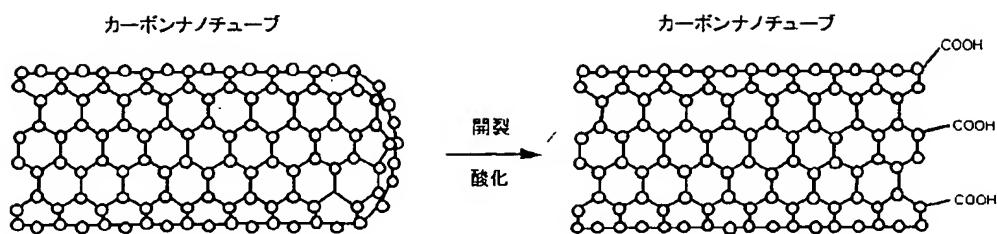
【図12】



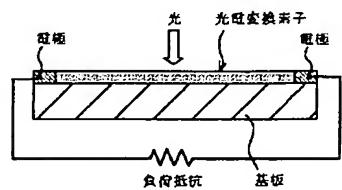
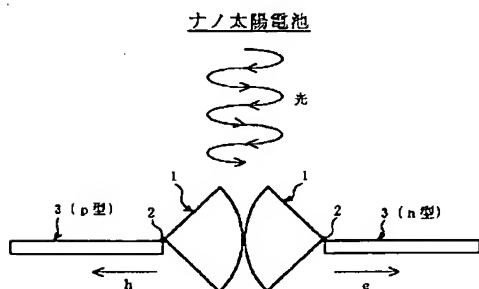
【図15】



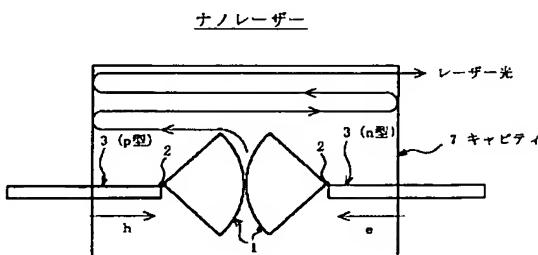
【図5】



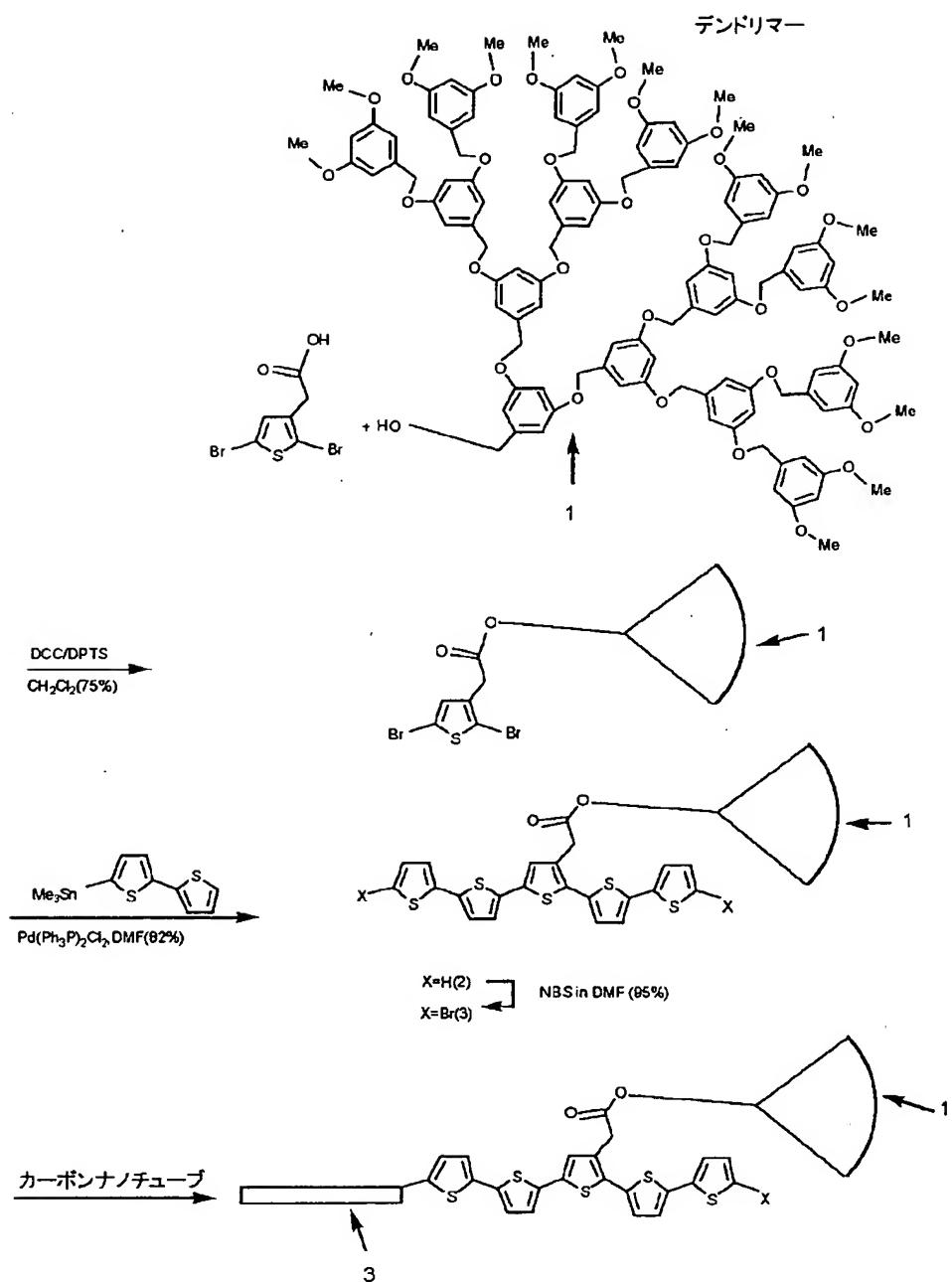
【図8】



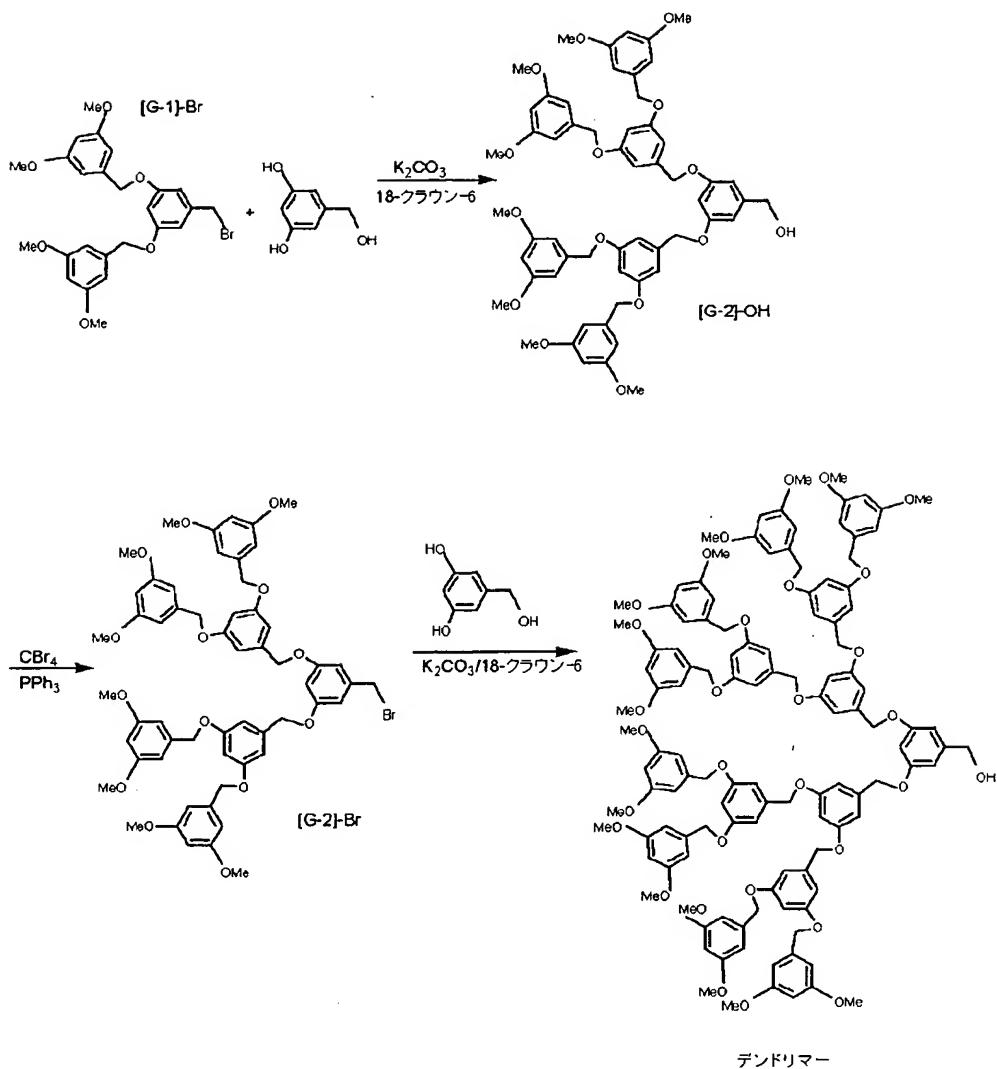
【図16】



【図6】

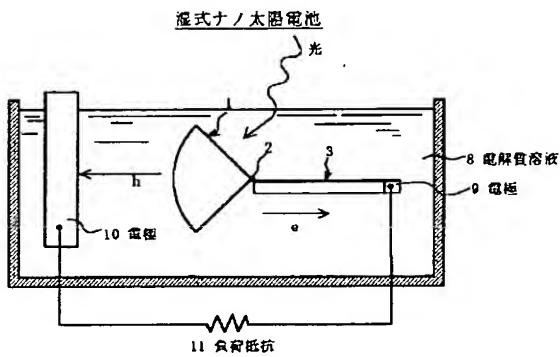


【図7】

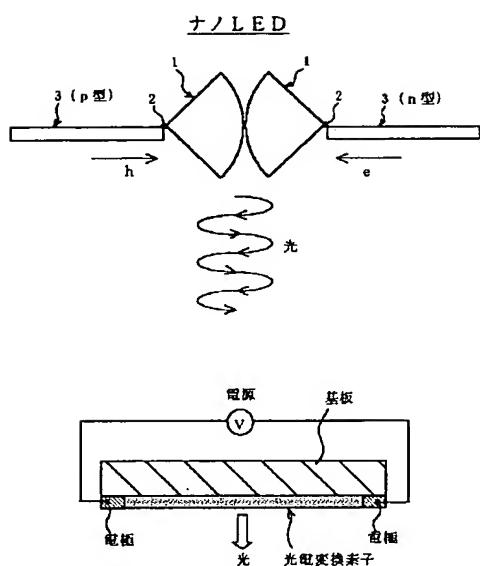


デンドリマー

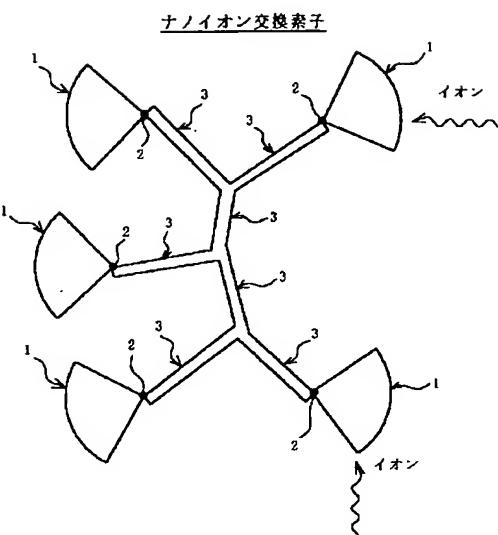
【図18】



【図14】



【図17】



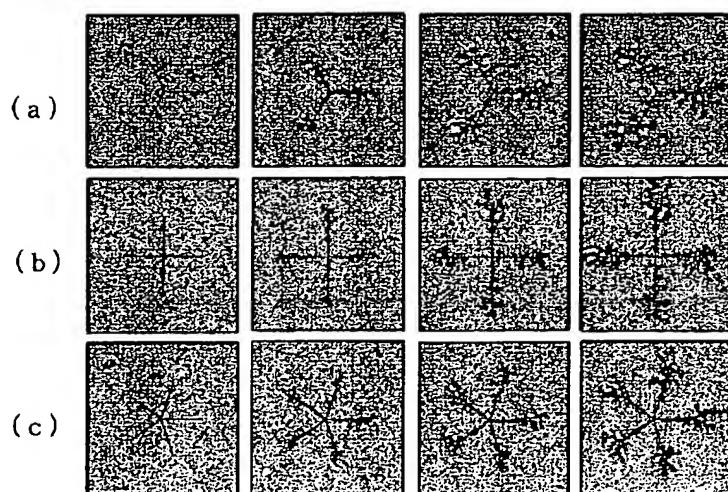
【図19】

フラクタル成長I:



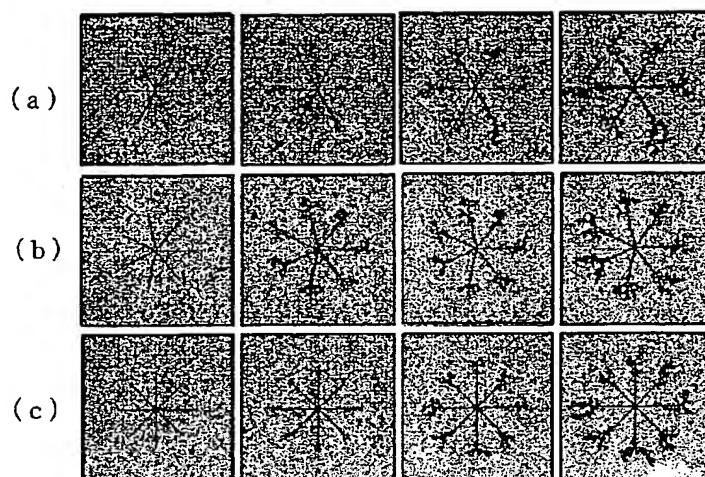
【図20】

フラクタル成長II:

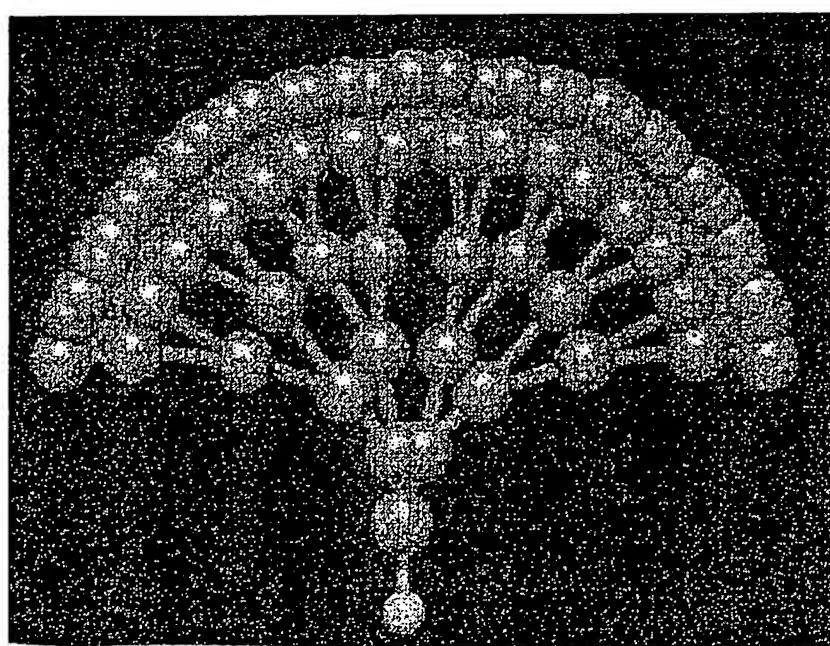


【図21】

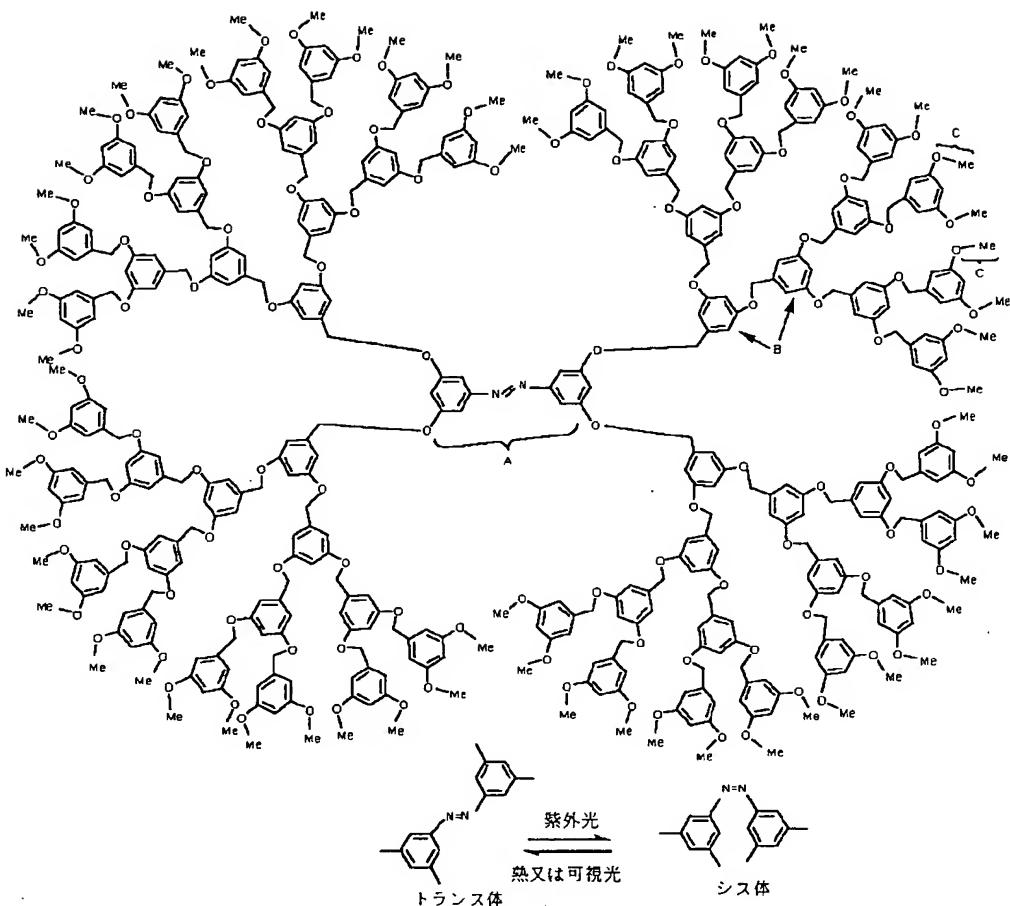
フラクタル成長III：



【図22】



【図23】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
// H 01 L 33/00識別記号
Z NMF I
H 01 L 31/04マーク (参考)
A
Z(72) 発明者 櫻本 正
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内F ターム (参考) 4G146 AA11 AA16 AB06 AD28 AD29
4J031 BA01 BA06 BB01 BB02 BD21
BD23 CA06 CA11 CA21 CA31
CA81(72) 発明者 宇賀神 隆一
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内5F041 CA33 CA63 CA67
5F051 AA01 CA20 DA03
5F073 AA62 AA75 CB04